Über die Einwirkung der sekundären Amine auf Furfurol

zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Furfurolfarbstoffe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Gert Ritterling
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1935
Tag der Promotion: 10. Mai 1935

Jena 1935

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G.m.b.H., Jena

30

Referenten: Privatdozent Dr. Th. Boehm
Professor Dr. C. Mannich

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters

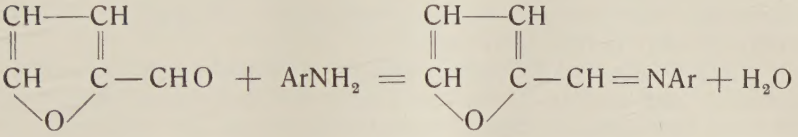
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0219

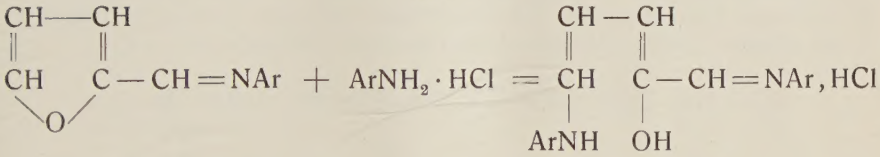
Wie *Stenhouse* [1]) gefunden hat, entstehen durch Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Furfurol bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen der Amine violett bis blau gefärbte Salze.

Die Konstitution dieser Salze ist durch eingehende Untersuchungen von *Th. Zincke* und *Mühlhausen* [2]), *Dieckmann* und *Beck* [3]) sowie *W. König* [4]) aufgeklärt worden, wobei der Nachweis erbracht wurde, daß in den Farbsalzen der Furanring nicht mehr enthalten ist.

Nach *Zincke* und *Mühlhausen* verläuft die Reaktion in zwei Phasen. Zunächst wird aus Furfurol und Arylamin die *Schiffsche* Base gebildet. Dann lagert sich das Arylaminsalz in der Weise an die *Schiffsche* Base an, daß der Furanring aufgespalten wird:



(I)



(II)

H. Schiff [5]) berichtet, daß auch sekundäre Arylamine mit Furfurol und Säure rotgefärbte Lösungen liefern, und in einem Falle gelang es ihm auch, ein violettes Farbsalz zu isolieren. Die weiteren Untersuchungen *Schiffs* erbrachten jedoch keine Aufklärungen, denn die Konstitution der Furfurolfarbstoffe war damals noch nicht

---

1) A. **156,** 200 (1870).
2) B. **38,** 3824 (1905).
3) B. **38,** 4122 (1905).
4) Journ. f. prakt. Chem. [2] **72,** 555 (1905).
5) A. **201,** 355 (1880); A. **239,** 353 (1887).

ermittelt. Man erkennt jedenfalls, daß das Reaktionsschema von *Zincke* für die Bildung der Farbsalze der sekundären Arylamine nicht Geltung haben kann, denn die erste Phase der Reaktion, die Bildung der *Schiffschen* Base, kann hier ja nicht stattfinden.

Was schließlich das Verhalten der aliphatischen Amine dem Furfurol gegenüber anbetrifft, so berichten *Stenhouse* und *Schiff* übereinstimmend, daß hier alle Versuche negativ verlaufen wären. Dies erscheint auf den ersten Blick merkwürdig, da doch prinzipielle Unterschiede zwischen den aromatischen und den aliphatischen Aminen nicht bestehen.

Ein für die Kenntnis der *Stenhouseschen* Reaktion sehr bemerkenswertes Resultat haben neuere Untersuchungen von *Löwenstein* [6]) gezeitigt, nämlich die Feststellung, daß die primären Arylamine auch schon bei Abwesenheit von Säure die Spaltung des Furanringes zu bewirken vermögen. Hierbei werden unmittelbar die den Farbsalzen zugrunde liegenden Basen gebildet. Die Farbbasen sind nur schwach gefärbt, vereinigen sich aber mit Säuren sofort zu den tieffarbigen Salzen.

Es ist trotz vieler Untersuchungen noch nicht gelungen zu ergründen, auf welche Ursachen dieser mit der Salzbildung verbundene bathochrome Effekt zurückzuführen ist. In Anlehnung an die von *Werner* vertretene Auffassung, daß die Iminogruppe basischer sei als die Aminogruppe, hat *Zincke* [7]) geglaubt, den besonderen Charakter der Farbsalze dadurch zum Ausdruck bringen zu können, daß er sie als „Imoniumsalze" formulierte:

$$Ar-NH-CH=CH-CH=C\cdot(OH)-CH=\overset{\displaystyle H\quad X}{N}-Ar$$

Auch *Pfeiffer* [8]) ist der Ansicht, daß die Säure an den Iminstickstoff gebunden ist, allerdings nicht im Sinne der *Zinckeschen* Formel. *Pfeiffer* stellt sich vor, daß durch die Anlagerung des Säuremoleküls an das Stickstoffatom die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem benachbarten Kohlenstoffatom weitgehend gelockert wird, was zur Folge hat, daß das Kohlenstoffatom sich in einem stark ungesättigten Zustand befindet. Die Entstehung solch ungesättigter Einzelkohlenstoffatome soll nun die Ursache der Halochromieerscheinungen sein. *Pfeiffer* stellt die „Iminsalze" in Par-

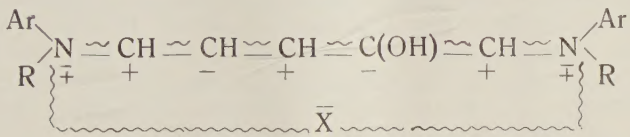
6) Dissertation Berlin 1931.
7) A. **338,** 116 (1905).
8) Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. (1927) S. 188 ff.

allele zu den Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone und formuliert sie wie folgt:

$$R-CH=NH\cdot HX \text{ bzw. } \left[\begin{matrix} R \\ \cdot \\ H \end{matrix} C\cdot NH_2\right] X$$

W. König [9]), der sich am eingehendsten mit den „Azomethin"-Farbstoffen beschäftigt hat, ist der Meinung, daß die Bindungsverhältnisse in den Farbsalzen sich durch die gewöhnlichen Valenzformeln überhaupt nicht wiedergeben lassen. Er behauptet, daß innerhalb der einzelnen Farbstoffmoleküle Unterschiede zwischen Amin- und Imingruppe nicht festzustellen wären. Die beiden basischen Gruppen sollen sich vielmehr funktionell gleich verhalten und daher auch gleichzeitig an der Salzbildung beteiligt sein.

Die Farbsalze sollen „komplexe Ammoniumsalze" sein, in denen das in der äußeren Sphäre befindliche Anion mit dem ganzen Kation gleichmäßig in Beziehung steht. Im Normalfalle ist das Anion zwischen den beiden Enden des Systems eingeschaltet, es „konjugiert" sie, wodurch ein „geschlossener Ring von Dipolen" oder ein System „fließender heteropolarer Bindungen" entsteht. Dieser Zustand des Moleküls, den *König* durch die „Feinstrukturformel"



versinnbildlicht, soll die eigentliche Ursache der Farbe der Salze sein. *König* glaubt sogar, daß sich auf der Grundlage dieser Vorstellungen ein „rationelles System der gesamten Farbstoffchemie" aufbauen ließe.

Wenngleich die Formulierung von *König* manches für sich hat, so läßt sich nicht verkennen, daß die experimentellen Unterlagen, auf welche *König* sich stützt, zu dürftig sind, als daß man sich seiner Auffassung voll und ganz anschließen könnte. Insbesondere haben die bisherigen Untersuchungen, die sich auf die Furfurolfarbsalze aus den p r i m ä r e n Arylaminen erstreckten, irgend-

9) Journ. f. prakt. Chem. **112,** 1 (1926).

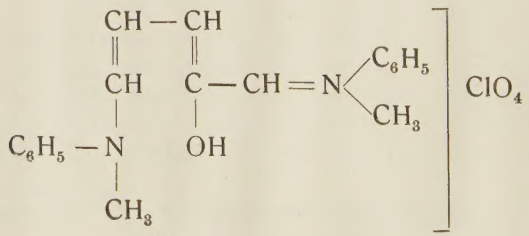
welche Beobachtungen, die zu bestimmten Schlüssen in bezug auf die Ursache der Halochromie berechtigen könnten, nicht ergeben.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich zunächst mit der Frage, in welcher Weise die sekundären aromatischen Amine mit dem Furfurol reagieren und wie weit die Angaben über das Verhalten der aliphatischen Amine zu Recht bestehen. Des weiteren wird gezeigt werden, daß die Furfurolfarbstoffe, entgegen der früher herrschenden Ansicht, chemischen Eingriffen zugänglich sind, die wohldefinierte Derivate oder Abbauprodukte liefern. Schließlich soll an Hand dieser neuen experimentellen Beobachtungen Stellung genommen werden zu den Theorien, die die Feinstruktur und den Chromozustand der Salze betreffen, in erster Linie zu der Theorie von *König*.

In Anlehnung an die Versuche von *Schiff*[5]) wurde eine Reihe verschiedenartiger sekundärer Amine, und zwar Methylanilin, Äthylanilin, Propylanilin, Benzylanilin, Tetrahydrochinolin, Methyltetrahydrochinolin, Diphenylamin, und von aliphatischen Basen Dimethylamin, Diäthylamin und Dibenzylamin mit Furfurol bei Gegenwart von Perchlorsäure oder Salzsäure zur Reaktion gebracht.

Dies geschah durch einfaches Vermischen der Komponenten in dem theoretisch zur Farbsalzbildung erforderlichen Mengenverhältnis in alkoholischer Lösung. Alle diejenigen Versuche, die mit aromatischen Aminen angesetzt wurden, verliefen positiv: Die Lösungen färbten sich gelbrot bis violett. Dagegen blieben die entsprechenden Ansätze der aliphatischen Amine farblos. Die Farbsalze des Methylanilins, des Tetrahydrochinolins und des Methyltetrahydrochinolins ließen sich leicht in kristallisierter Form isolieren, während die Farbsalze der übrigen sekundären Arylamine lediglich als rote Harze erhalten werden konnten.

Die Analysen zeigten, daß die Salze analog den aus den primären Arylaminen darstellbaren Farbsalzen zusammengesetzt sind. Dem perchlorsauren Methylanilin-Farbsalz käme im Sinne der klassischen Valenzlehre folgende Formel zu:

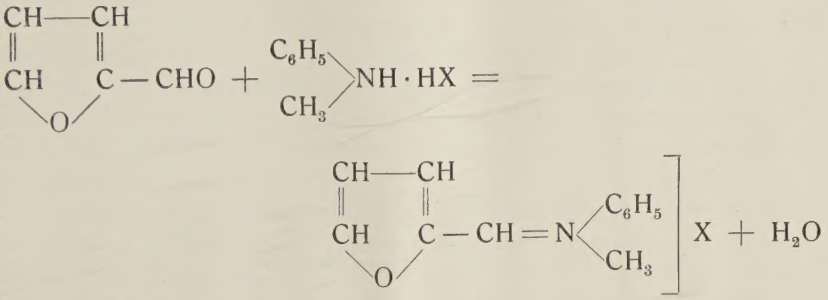


Es sei aber darauf hingewiesen, daß diese „Grundformel", mit der vorerst gearbeitet werden soll, lediglich den Rohbau des Moleküls veranschaulicht, d. h. den Chromozustand nicht berücksichtigt.

Im Laufe der weiteren Versuche wurde, um der Hydrolyse vorzubeugen, ein Überschuß von Säure verwendet. Diese Maßnahme hatte aber nicht den erwarteten Erfolg.

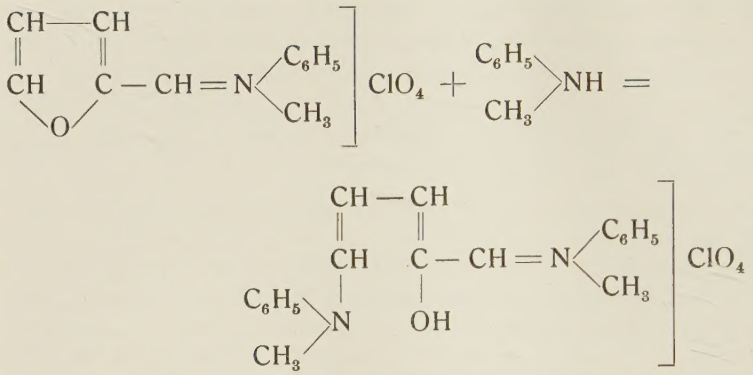
Bei Gegenwart von 2 Mol. Säure bleibt vielmehr die Farbsalzbildung in allen Fällen aus, wenn man so verfährt, daß man zuerst das Amin mit der Säure zusammenbringt (oder fertiges Aminsalz verwendet) und das Furfurol zuletzt hinzufügt. Dasselbe Verhalten zeigen übrigens auch die primären Arylamine. Erst wenn man durch Alkalizusatz einen Teil der Säure neutralisiert, beginnt die Bildung des roten Farbsalzes. Das bedeutet aber, daß für den Eintritt der Reaktion die Anwesenheit von freiem Amin unbedingt notwendig ist.

Jedoch auch dann, wenn kein Alkali zugesetzt wird, reagiert das Furfurol mit dem Arylaminsalz, nur in anderer Weise. 1 Mol. Furfurol vereinigt sich z. B. mit 1 Mol. Methylanilin und 1 Mol. Säure im Sinne folgender Gleichung:



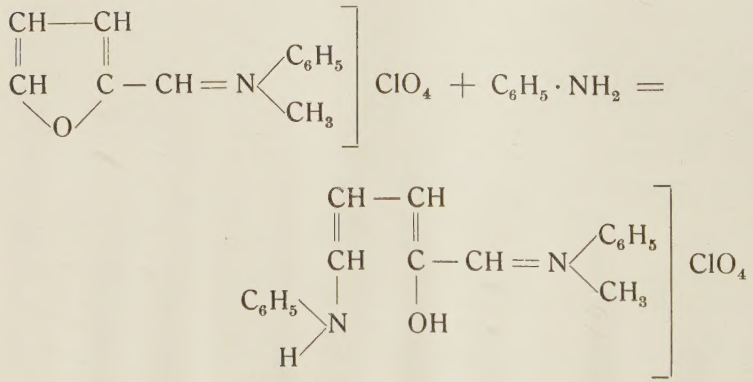
Es bilden sich also „Furalimidsalze". Zur Abscheidung sind die Perchlorate wegen ihrer geringen Löslichkeit in Alkohol besonders gut geeignet. Die Furalimidsalze sind farblos. Durch Hydrolyse, die schon durch Wasser allein bewirkt wird, zerfallen die Salze wieder in Furfurol und Aminsalz.

Durch Behandlung mit sekundärem Arylamin (nicht mit Aminsalz!) lassen sich aber die Furalimidsalze in Farbsalze verwandeln:

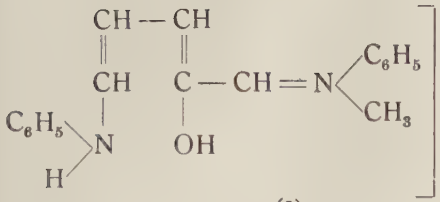


Die Furalimidsalze sind demnach die Zwischenprodukte bei der Farbsalzbildung der sekundären Arylamine.

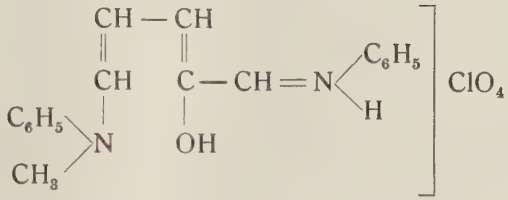
Durch Einwirkung von primärem Arylamin, z. B. Anilin, entstehen „gemischte" Farbsalze:



Es ist interessant, daß Salze von dieser Struktur auch dann — und zwar ausschließlich — gebildet werden, wenn man Anilinsalz und fettaromatisches Amin unmittelbar auf Furfurol einwirken läßt. Es wurde eigentlich erwartet, daß unter diesen Bedingungen die beiden isomeren Salze



(I)



(II)

nebeneinander entstehen würden. Selbst dann, wenn man das Furfuralanil herstellt und dieses gemeinsam mit perchlorsaurem Methylanilin in Alkohol löst, resultiert quantitativ das Salz I.

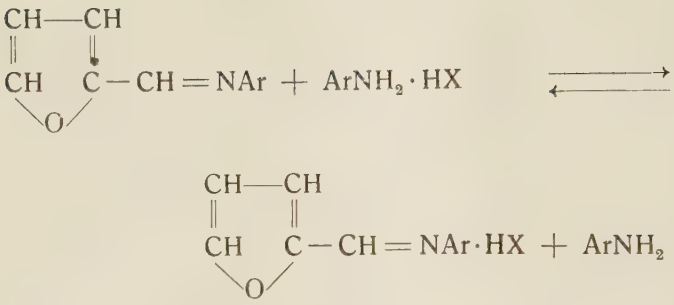
Das der Formel I entsprechende salzsaure Farbsalz hat bereits *Schiff* [10]) in Händen gehabt. Wie früher gesagt wurde, besaß aber *Schiff* seinerzeit noch eine falsche Vorstellung von der Konstitution der Farbsalze. Auf Grund seiner Beschreibung hat man dem Salz später irrtümlich die der Formel II entsprechende Struktur zuerkannt [11]).

Die erwähnte Beobachtung, daß die Arylamine in Form ihrer Salze mit Furfurol keine Farbsalze liefern, ist nunmehr so zu verstehen, daß das Aminsalz zwar mit der Carbonylgruppe des Furfurols reagiert, nicht aber den Furanring anzugreifen vermag.

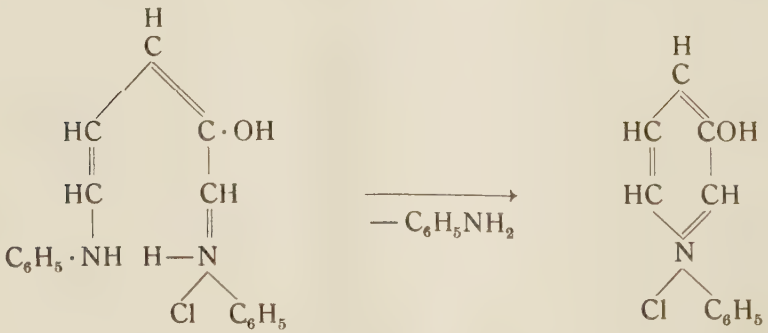
Die Ansicht von *Zincke* und *Mühlhausen* [2]), daß das Arylaminsalz den Furanring aufspaltet, ist demnach unzutreffend. In Wirklichkeit ist es stets nur die freie Base, welche die Ringspaltung bewirkt. Das geschieht auch dann, wenn man Furfuralanilin und Aminsalz zusammenbringt, denn in der Lösung stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:

10) A. **239,** 356 (1887).

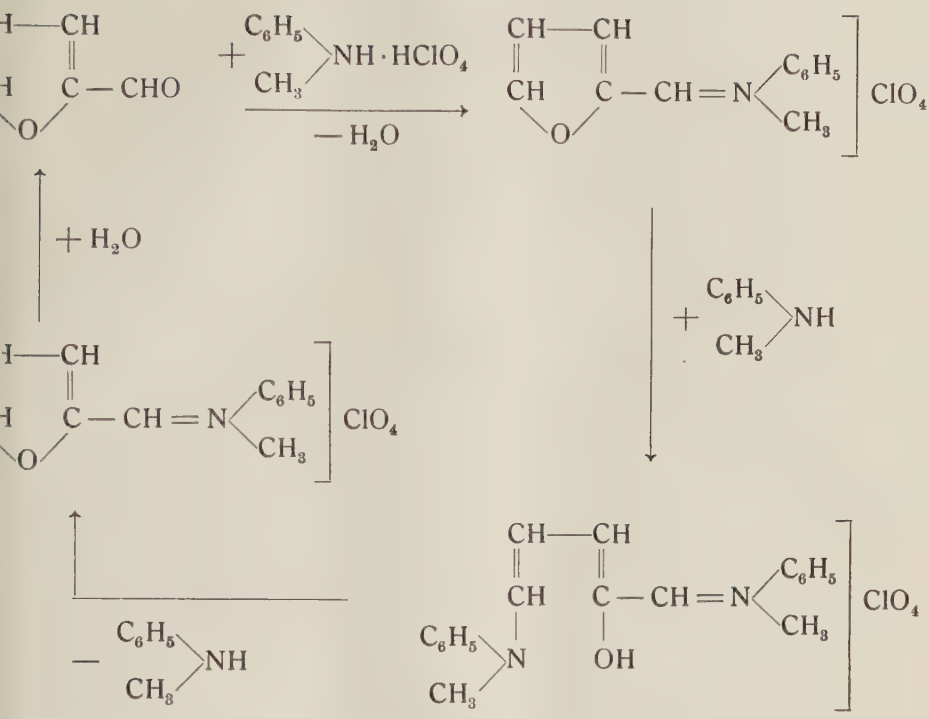
11) Beilstein Bd. XII S. 555.



Wie *Zincke* und *Mühlhausen* [2]) festgestellt haben, spalten die Furfurolsalze der primären Arylamine beim Erhitzen leicht 1 Mol. Amin ab, wobei unter Ringschluß P y r i d i n derivate entstehen:



Es ist leicht ersichtlich, daß diese Reaktion bei den Farbsalzen der sekundären Arylamine nicht eintreten kann. Die Neigung zum Ringschluß ist aber auch bei diesen Farbsalzen vorhanden, und zwar bildet sich hier gleichfalls unter Abspaltung von 1 Mol. Amin der F u r a n ring zurück. Erwärmt man z. B. das perchlorsaure Methylanilin-Farbsalz kurze Zeit mit Eisessig, so entfärbt sich die Lösung fast vollständig, und es scheidet sich das schwer lösliche, farblose Furalimid-perchlorat ab. Diese Reaktion ist für die Farbsalze der sekundären Arylamine charakteristisch. Da umgekehrt das Imidsalz durch Behandlung mit Methylanilin in der Kälte in das Farbsalz zurückverwandelt wird, so läßt sich hier ein Kreisprozeß im Sinne des nachstehenden Schemas durchführen:

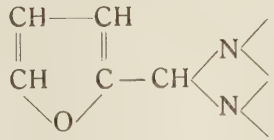


Die Bildung der Farbsalze aus sekundären Arylaminen erscheint nach diesen Versuchen hinreichend geklärt. Da jetzt einwandfrei feststeht, daß die Spaltung des Furanringes immer unter dem Einfluß der freien Amine und nicht ihrer Salze geschieht, drängte sich die Frage auf, ob die Einwirkung der sekundären Arylamine auf Furfurol auch bei Abwesenheit von Säure zu Produkten mit offener Kette führt.

Das ist in der Tat der Fall. Die Reaktionsprodukte sind meist dickflüssige, gelbbraune Öle, die bei der Destillation im Vakuum zersetzt werden. In zwei Fällen gelang es jedoch, kristallisierte Produkte zu erhalten, und zwar beim 6-Methyltetrahydrochinolin und beim Diphenylamin. Aus den Analysen ging hervor, daß, wie erwartet, zwei Mol. Amin mit einem Mol. Furfurol unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten waren.

Es mußte zwar mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die beiden Moleküle der Base, ohne den Furanring anzugreifen,

lediglich mit der Carbonylgruppe des Furfurols reagiert hatten unter Bildung eines Furfuryliden-bis-amins



denn von *Chalmot* [12]) ist gezeigt worden, daß Piperidin und Furfurol sich zu einem solchen Produkt kondensieren.

Doch konnte diese Annahme bald verworfen werden, denn einerseits ließen sich die Kondensationsprodukte, und zwar sowohl die kristallinischen wie die öligen, durch Säuren in Farbsalze überführen, während das Fural-bis-piperidin durch Säuren sofort zersetzt wird. Andererseits stellte es sich heraus, daß bei der Zersetzung der Farbsalze durch Alkali die ursprünglichen gelben Produkte wiedererhalten werden. Im Falle des Diphenylamin-Farbsalzes bildet sich schon beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser, also ohne Alkalizusatz, das gelbe Produkt allmählich zurück.

Es ist damit erwiesen, daß die gelben, aus 1 Mol. Furfurol und 2 Mol. Arylamin entstandenen Produkte die den Farbsalzen zugrunde liegenden Farbbasen darstellen.

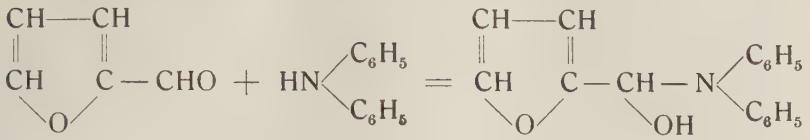
Genau genommen, sind die Produkte als Anhydro-Farbbasen zu bezeichnen. Das geht aus der Funktion des Sauerstoffatoms hervor. Das aus Diphenylamin und Furfurol erhaltene Produkt besitzt die Bruttoformel $C_{29}H_{24}ON_2$. Das Sauerstoffatom liegt nicht als Hydroxyl vor, denn Acylierungsversuche waren erfolglos. Das Produkt kann sogar aus siedendem Essigsäureanhydrid umkristallisiert werden. Im Gegensatz zu den zugehörigen hydroxylhaltigen Farbsalzen lassen sich die Farbbasen auch nicht in Furfurol zurückverwandeln. Das Sauerstoffatom muß also ätherartig gebunden sein.

Wenn man sich nun den Werdegang der Anhydro-Farbbasen vergegenwärtigt, so gelangt man zu einem Formelbild, das mit ihren Eigenschaften im Einklang steht:

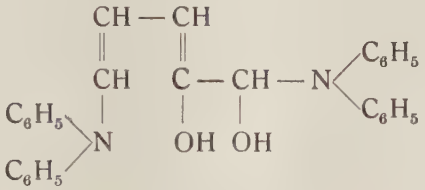
---

12) A. **271**, 14 (1892).

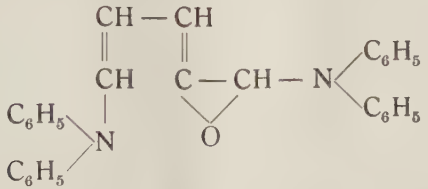
Aus Furfurol und 1 Mol. Diphenylamin entsteht zuerst ein Additionsprodukt nach Art des Aldehydammoniaks:



Das zweite Molekül Diphenylamin lagert sich jetzt unter Aufspaltung des Furanringes an:



Dieses Produkt ist die eigentliche Farbbase. Es ist aber in dieser Form nicht beständig, spaltet vielmehr sofort 1 Mol. Wasser ab. Das Endprodukt der Reaktion ist die Anhydro-Farbbase, für die nur die folgende Äthylenoxyd-Formel in Betracht kommt:



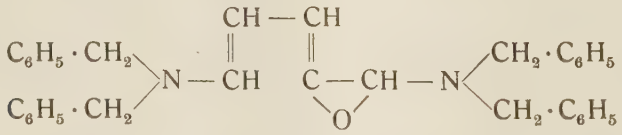
Auf dem Wege über die freien Farbbasen lassen sich nun auch Farbsalze darstellen, welche auf dem direkten Wege nicht zugänglich sind, z. B. die Farbsalze aus Diphenylamin und aus N-Methyl-m-nitranilin.

Im Gegensatz zu den aromatischen Aminen liefern die primären aliphatischen Amine, wie die weitere Untersuchung zeigte, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur [13]) lediglich *Schiffsche* Basen. Anders verhalten sich aber die sekundären

13) Chalmot: A. **271,** 11 (1892). — Litterscheid: A. **335,** 368 (1904).

aliphatischen Basen. Werden Diäthylamin oder Dibenzylamin im Verhältnis 2:1 mit Furfurol gemischt, so entstehen ölige, intensiv gelbbraun gefärbte Produkte, die äußerlich den Kondensationsprodukten der sekundären Arylamine sehr ähnlich sehen. Und es gelang auch diesmal, eines der Produkte, und zwar die Dibenzylamin-Verbindung, zur Kristallisation zu bringen. In der Zusammensetzung und in ihrem Verhalten entspricht diese Substanz weitgehend den Farbbasen. Insbesondere wird sie von Säuren in Farbsalze verwandelt. Die Salze sind orangefarbig und zeigen im übrigen die für alle Furfurol-Farbsalze typischen Eigenschaften, z. B. sind sie stets einsäurig und in Wasser unlöslich. Ferner ist es möglich, ebenso wie beim Diphenylamin-Farbsalz, aus den orangefarbigen Salzen die Base unverändert wieder abzuscheiden.

Auf Grund dieser Tatsachen kann es nicht zweifelhaft sein, daß in der neuen Verbindung gleichfalls eine Anhydro-Farbbase mit offener Kette vorliegt, deren Bildung in derselben Weise erfolgt, wie es bei den sekundären Arylaminen dargelegt wurde. Es kommt ihr also folgende Formel zu:



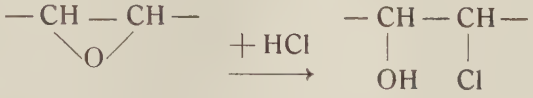
Die von *Schiff* und anderen Forschern vertretene Ansicht, daß der Furanring nur von aromatischen Aminen aufgespalten wird, besteht demnach nicht zu Recht. Die im Hinblick auf das Verhalten des Piperidins naheliegende Frage, wieweit die Stärke der Basen bei der Reaktion mitspielt, läßt sich allerdings noch nicht eindeutig beantworten.

Es steht noch die Frage offen, in welcher Weise die Umwandlung der Anhydro-Farbbasen in die Farbsalze vor sich geht. Diese Frage hängt naturgemäß aufs engste zusammen mit dem Problem der inneren Struktur der Farbsalze.

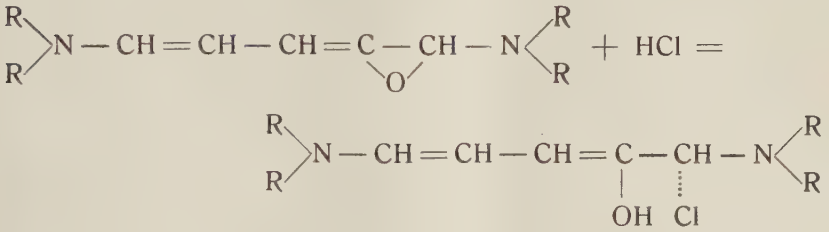
Von außen gesehen, wird bei der Umwandlung lediglich ein Molekül Säure aufgenommen. Die Salzbildung zieht aber auch im Innern des Moleküls eine Veränderung nach sich insofern, als die Farbsalze eine alkoholische Hydroxylgruppe enthalten, die Anhydro-Farbbasen aber nicht. Da die Farbsalze auch in wasserfreiem Medium gebildet werden, kommt eine Hydrolyse nicht in Frage.

Man muß vielmehr folgern, daß die Aminogruppen — im Gegensatz zu der Auffassung von *Zincke* und von *König*, wonach Imonium- oder komplexe Ammonium-Salze entstehen — an der Salzbildung nicht beteiligt sind.

Dagegen hat eine andere Erklärung alle Wahrscheinlichkeit für sich: Die Anhydro-Farbbasen stellen Alkylenoxyde dar, und Alkylenoxyde besitzen bekanntlich die Fähigkeit, unter Aufspaltung der Sauerstoffbrücke Säure anzulagern:

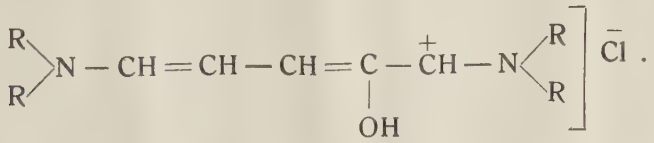


Der Übergang der Anhydro-Farbbasen in die Farbsalze wäre dementsprechend wie folgt zu formulieren:



Durch die punktierte Linie zwischen C und Cl soll aber gleich angedeutet werden, daß es sich hier nicht um eine normale, homöopolare Bindung handelt. Falls die Bindung homöopolar wäre, wäre die Substanz weder Salz noch Farbstoff. Es steht aber fest, daß die Substanz ionisiert ist; das Halogen hat seinen Charakter als Ion bei der Addition nicht verloren. Das Kohlenstoffatom, das aus der Carbonylgruppe stammt, besitzt dieser Herkunft gemäß elektropositiven Charakter. Die gleichzeitig als Auxochrome fungierenden Phenylamino-Gruppen verstärken durch Induktionswirkung den elektropositiven Zustand des Kohlenstoffatoms.

Damit gelangt man zu einer Formel, in welcher das bezeichnete Kohlenstoffatom als das kationoide Zentrum anzusehen ist:

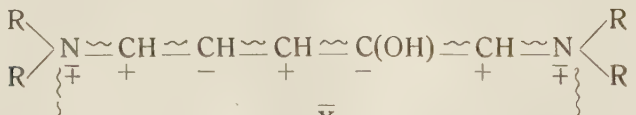


Nach *Baeyer* könnte man also die Furfurol-Farbstoffe als Carboniumsalze bezeichnen. Treffender dürfte jedoch, im Hinblick auf den koordinativ ungesättigten Zustand des positiven Kohlenstoffatoms, der von *Wizinger* [14]) geprägte Ausdruck „Carbeniumsalze" sein.

Daß ionoider Zustand und konjugierte Doppelbindungen die Lichtabsorption verstärken und in Richtung auf den langwelligen Teil des Spektrums verschieben, braucht hier nicht erörtert zu werden.

Das Carbenium-Ion erscheint nach diesen Ausführungen verantwortlich für die Vertiefung der Farbe, die bei dem Übergang der Anhydro-Farbbasen in die Farbsalze eintritt. Diese Auffassung steht in gewissen Grenzen im Einklang mit den Vorstellungen von *Pfeiffer*.

Vergleicht man die Carbeniumformel mit der Formel von *König*



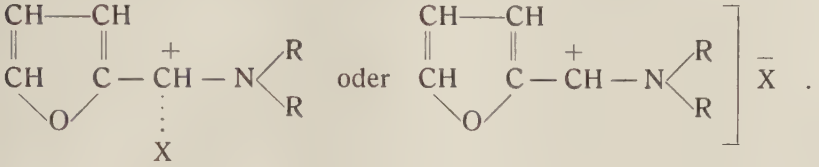
so erkennt man sofort den wesentlichen Unterschied: *König* sieht die Stickstoffatome, die er als Dipole bezeichnet, als die Träger der elektropositiven Ladung an, und zwar soll sich das Anion als „Konjugens" zwischen die voneinander entfernt liegenden positiven Ladungen einschieben. *König* stützt diese Theorie im wesentlichen auf eine Untersuchung, die *K. Blumrich* [15]) unter seiner Leitung ausgeführt hat. Die einzelnen Ergebnisse dieser Untersuchung erscheinen aber so widerspruchsvoll, daß es fraglich ist, ob sie zu den von *König* gezogenen Schlußfolgerungen berechtigen.

In einem Punkte besteht aber, im Gegensatz zu der Auffassung von *Zincke*, Übereinstimmung mit *König*: Beide Aminogruppen sind mit der Pentamethin-Kette durch einfache Bindung verknüpft. Das erhellt vor allem aus der Konstitution der Anhydro-Basen. Nach der Formel von *Zincke* müßte man unterstellen, daß sich gleichzeitig mit der Addition der Säure eine Doppelbindung zwischen C und N neu herausbildet. Eine solche Vorstellung erscheint abwegig.

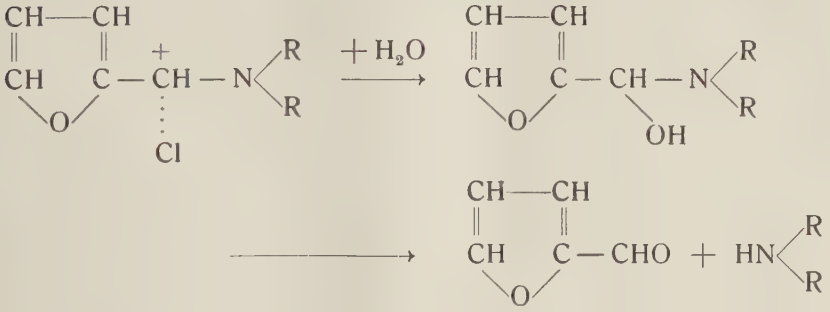
---

14) Vgl. R. Wizinger, Organische Farbstoffe, 1933.
15) Dissertation Dresden 1912.

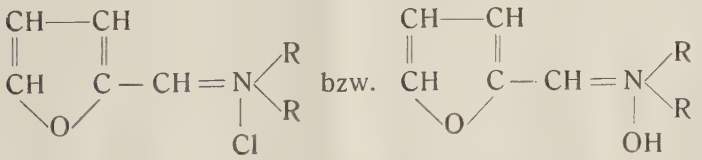
Erinnert man sich nun, daß die Furfurol-Farbsalze auch aus den Salzen der Furalimide dargestellt werden können, so folgt zwangsläufig, daß die „Imidsalze" eine analoge Struktur haben müssen, daß also auch hier zwischen C und N keine Doppelbindung vorhanden sein kann, und man wird auch diese Verbindungen als Carbeniumsalze formulieren müssen:



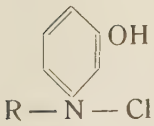
Die Carbeniumformel macht erst das Verhalten dieser Salze verständlich, z. B. die leicht eintretende hydrolytische Spaltung:



Wenn man die hydrolytische Spaltung an Hand der bisher gebräuchlichen Imoniumformel



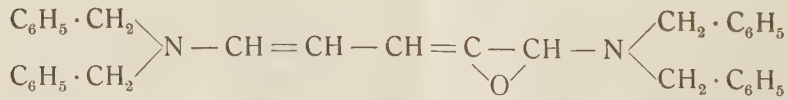
darstellen will, so ist dem entgegenzuhalten, daß die wirklichen Imoniumsalze, z. B. das früher erwähnte Pyridiniumchlorid,



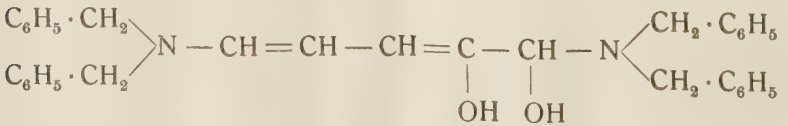
außerordentlich stabil sind. Sie sind wasserlöslich, naturgemäß auch ihre Hydroxyde, und verhalten sich in jeder Hinsicht wie die quartären Ammoniumsalze.

Im folgenden letzten Abschnitt der Arbeit sollen einige weitere Reaktionen der Furfurol-Farbstoffe geschildert werden, die mit der Carbeniumformel gleichfalls gut im Einklang stehen.

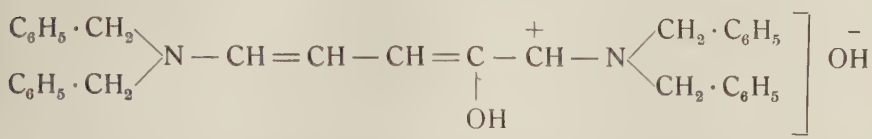
Wenn man die aus Furfurol und den sekundären Aminen gebildeten Farbsalze mit Alkali zersetzt, um die Farbbasen zu gewinnen, so erfolgt im Augenblick des Zusatzes des Alkalis zu der alkoholischen Lösung der Salze eine starke Farbvertiefung, z. B. schlägt die rote Farbe des Methylanilin-Farbsalzes in Blauviolett um. Die Farbe verschwindet aber allmählich, und aus den schließlich gelbbraun gewordenen Lösungen scheiden sich die schon früher beschriebenen Anhydro-Farbbasen aus. In einem Falle ist es gelungen, das tieffarbige Zwischenprodukt zu isolieren, und zwar bei der Zersetzung des Dibenzylamin-Farbsalzes. Dieses Salz ist orangefarbig, und die alkoholische Lösung ist gelb. Setzt man Alkali zu, so färbt sich die Lösung tiefrot, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein rotes Pulver ab. Es handelt sich hier nicht etwa um eine Alkaliverbindung, denn bei der Veraschung wurde kein Rückstand erhalten. Leider ist die Substanz sehr zersetzlich und läßt sich nicht umkristallisieren. Sie läßt sich aber ohne weiteres wieder in das Farbsalz überführen. Andererseits verwandelt sie sich, wenn man sie nicht rasch aus der wäßrig-alkoholischen Lösung isoliert, in die gelbe Anhydro-Farbbase



Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Anhydro-Farbbase nur aus der Carbinol-Base



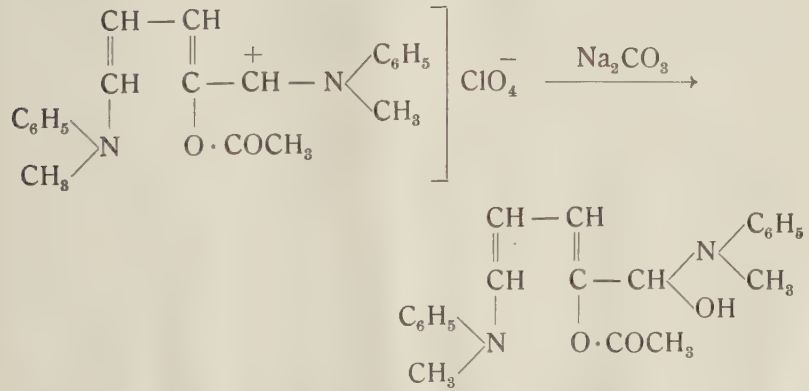
entstehen kann. Diese Carbinol-Base, welche gleichzeitig ein „Aldehydammoniak“ ist, bildet aber schon die zweite Stufe der Umwandlung. Die erste, tieffarbige Substanz muß die ionisierte Farbbase



sein.

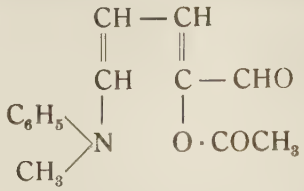
Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Triphenylmethan-Farbstoffe, die nach *Dilthey* und *Wizinger* [14]) gleichfalls als Carbeniumsalze anzusprechen sind, bei der Zersetzung durch Alkali ebenfalls zunächst tiefgefärbte, ionisierte Farbbasen liefern, die aber sehr unbeständig sind und rasch in die farblosen Pseudo- oder Carbinolbasen übergehen [16]).

Bei den Furfurol-Farbstoffen, die selbst schon ein Hydroxyl enthalten, geht die Reaktion noch über die Stufe der Carbinolbase hinaus, indem aus den beiden Hydroxylgruppen Wasser abgespalten wird. Wenn man die Farbsalze acetyliert und das Acetylprodukt mit Alkali behandelt, kann man aber die Carbinolbase als Monoacetylderivat fassen. Denn in diesem Falle kann keine Wasserabspaltung stattfinden. Da die Carbinolbasen, wie bereits gesagt, gleichzeitig Aldehydammoniak-Struktur besitzen, lassen sie sich in normaler Weise in Aldehyd und Amin zerlegen. So konnte die aus dem acetylierten Methylanilin-Farbsalz erhaltene Carbinolbase



16) Vgl. K a r r e r, Lehrbuch der Organischen Chemie.

durch stark verdünnte Salzsäure in Methylanilin und den Aldehyd

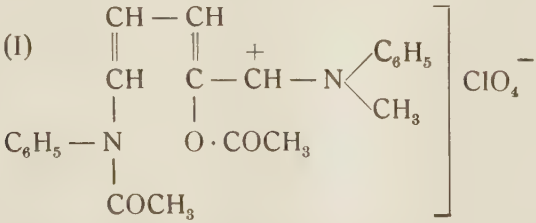


gespalten werden.

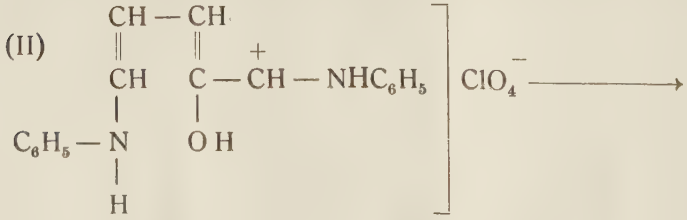
Diese Reaktion sowie die Tatsache, daß die Carbinolbase leicht in das acetylierte Farbsalz zurückverwandelt werden kann, sind beweisend für die angegebene Konstitution der Carbinolbase.

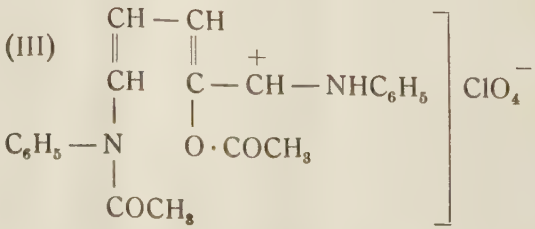
Die Acetylierung der Farbsalze hat übrigens eine starke Aufhellung der Farbe zur Folge. So ist das perchlorsaure Methylanilin-Farbsalz violett, das Acetylprodukt aber gelb gefärbt.

Wenn man ein „gemischtes" Farbsalz, z. B. das Anilin-Methylanilin-Farbsalz der Acetylierung unterwirft, so wird nicht nur die Hydroxyl-Gruppe angegriffen, sondern auch die Phenylamino-Gruppe, die noch ein Wasserstoffatom trägt, und es entsteht das folgende Produkt:

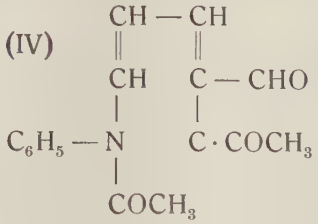


Aus dem Bis-Anilin-Farbsalz (II) entsteht bei vorsichtiger Acetylierung gleichfalls ein Diacetylsalz (III):





Die Struktur des Salzes (III) geht daraus hervor, daß es bei der Hydrolyse denselben Diacetyl-Aldehyd



liefert, der bei der Spaltung des acetylierten Anilin-Methylanilin-Farbsalzes (I) erhalten wird. Mit Arylamin-Salzen kondensiert sich der farblose Diacetyl-Aldehyd sofort wieder zu Farbsalzen.

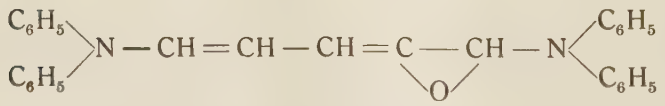
Wenn man das Bis-Anilin-Farbsalz (II) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin behandelt, so werden drei Acetylgruppen aufgenommen. Bei der Aufarbeitung jedoch tritt Spaltung ein: Es resultiert wieder der Diacetyl-Aldehyd (IV) und gleichzeitig Acetanilid.

Nach *Königs* Auffassung sollen zwischen den einzelnen Methingruppen der Kohlenstoffkette keinerlei Unterschiede bestehen. Man hätte danach erwarten müssen, daß bei dieser Spaltung zwei isomere Aldehyde gebildet werden, je nachdem, welcher von den beiden Aminresten abgelöst wird. Die Tatsache, daß nur e i n Aldehyd entsteht, spricht gegen die *Königsche* Auffassung und damit auch gegen das „System fließender heteropolarer Bindungen". Alle Beobachtungen deuten vielmehr darauf hin, daß in der Pentamethinkette die Doppelbindungen als solche enthalten und örtlich fixiert sind.

Beschreibung der Versuche.

In den Formeln der nachstehend beschriebenen Farbsalze ist das kationoide Kohlenstoffatom in Anlehnung an die Schreibweise von *Dilthey* und *Wizinger* durch einen starken Punkt gekennzeichnet. Gleichzeitig sei bemerkt, daß die gewählten Benennungen nicht ganz korrekt sind. Jedoch gestattet die herkömmliche Nomenklatur eine Bezeichnung, die der Struktur der Carbeniumsalze gerecht wird, nicht.

I. 1, 5-Bis-diphenylamino-4, 5-oxido-pentadien(1, 3).



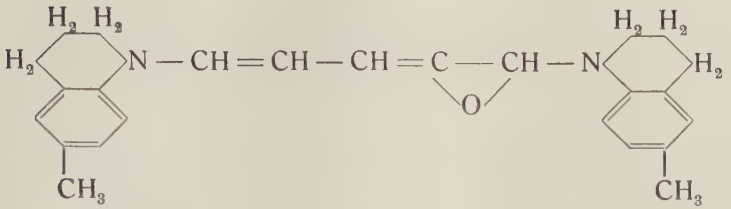
10,2 g Diphenylamin (2 Mol.) wurden mit 3 g Furfurol (1 Mol.) mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das erkaltete, braungefärbte Reaktionsgemisch wurde mit so viel Alkohol durchgerührt, daß das nicht umgesetzte Diphenylamin in Lösung ging. Es schieden sich dann allmählich gelbe Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurden zitronengelbe Plättchen vom Schmelzpunkt 147° (Zers.) erhalten. Ausbeute 2,5 g.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten weitere Mengen der Base nach Wegdampfen des Alkohols durch neues Erhitzen unter Ersatz des verdampften Furfurols gewonnen werden.

0,1310 g Sbst.: 0,4027 g CO_2, 0,0675 g H_2O.
0,1727 g Sbst.: 10,25 ccm N (21°, 762 mm).
$C_{29}H_{24}ON_2$ (416,21): Ber. C 83,60 H 5,77 N 6,73.
Gef. C 83,84 H 5,77 N 6,88.

Die Base ist leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol und Azeton, schwerer löslich in Alkohol. Auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die alkoholische Lösung rot.

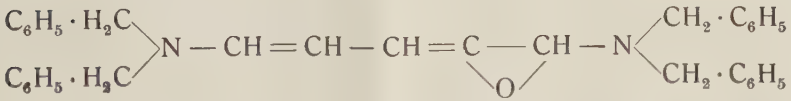
II. 1, 5-Bis-(6-methyl-tetrahydrochinolino)-4, 5-oxido-pentadien-(1, 3).



3 g 6-Methyl-tetrahydrochinolin (2 Mol.) und 1 g Furfurol (1 Mol.) wurden in 10 g Alkohol gelöst. Die Lösung wurde ½ Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen hatte sich die Base als gelbbraunes Harz abgeschieden, welches auch bei längerem Aufbewahren bei tiefer Temperatur nicht kristallisierte. Erst als es gelang, aus dem entsprechenden Farbsalz (VII) eine kleine Menge fester Base zu gewinnen, konnte durch Impfen die Kristallisation eingeleitet werden. Ausbeute 3 g. Zur Analyse wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Ockergelbe Prismen vom Schmp. 130—131°.

0,1273 g Sbst.: 0,3770 g CO_2, 0,0853 g H_2O.
0,1108 g Sbst.: 7,4 ccm N (20°, 748 mm).
$C_{25}H_{28}ON_2$ (372,24): Ber. C 80,60 H 7,52 N 7,52.
Gef. C 80,77 H 7,50 N 6,65.

III. 1, 5-Bis-dibenzylamino-4, 5-oxido-pentadien-(1, 3).



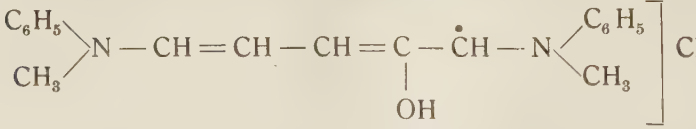
4 g Dibenzylamin wurden mit 1 g Furfurol gemischt. Schon nach einigen Minuten war Trübung durch Abspaltung von Wasser zu beobachten, während sich das Reaktionsgemsich schwach erwärmte. Nach 24stündigem Stehen wurde die jetzt zähflüssige Masse mit Methanol verrührt, worauf allmählich Kristallisation einsetzte. Ausbeute 3,5 g. Die Base wurde durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 110°.

5,897 mg Sbst.: 18,13 mg CO_2, 3,62 mg H_2O.
0,1958 g Sbst.: 10,5 ccm N (20°, 744 mm).
$C_{33}H_{32}ON_2$ (472,27): Ber. C 83,90 H 6,78 N 5,99.
Gef. C 83,85 H 6,87 N 6,11.

Die Base ist nicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Von Säuren wird sie in orangefarbige Salze verwandelt (IX).

Außer diesen drei Anhydrobasen wurden noch die entsprechenden Anhydrobasen aus Methylanilin, Äthylanilin, Benzylanilin und Tetrahydrochinolin dargestellt. Die Produkte kristallisieren aber nicht und verharzen bei der Destillation, so daß sie nicht analysenrein erhalten werden konnten. Aus der Methylanilinfarbbase und der Tetrahydrochinolinfarbbase wurden kristallisierte Farbsalze dargestellt, die weiter unten beschrieben werden.

IV. Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-(N-methyl-anilino)-4-oxy-pentadiens-(1,3).

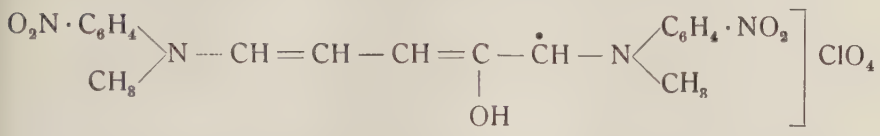


2 g Furfurol (1 Mol.) wurden mit 4,3 g Methylanilin (2 Mol.) vermischt. Die Mischung wurde einige Stunden sich selbst überlassen. Der entstandene gelbe, honigartige Sirup wurde in 20 g Eisessig kalt gelöst. Die tiefrot gefärbte Lösung wurde mit 10 g 20%iger Perchlorsäure (1 Mol.) versetzt. Nach kurzer Zeit begann das Perchlorat in glänzenden, blauvioletten Nadeln zu kristallisieren. Diese wurden auf der Nutsche abgesaugt, zuerst mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. Das auf diese Weise gewonnene Farbsalz war analysenrein. Schmp. 109—110°.

0,1321 g Sbst.: 0,2798 g CO_2, 0,0650 g H_2O.
0,1331 g Sbst.: 8,0 ccm N (17°, 763 mm).
$C_{19}H_{21}O_5N_2Cl$ (392,64): Ber. C 58,10 H 5,36 N 7,14.
Gef. C 57,77 H 5,51 N 7,10.

Das Perchlorat löst sich in Alkohol, Azeton und Eisessig mit gelbroter Farbe. Längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung führt zum Ringschluß unter Abspaltung von 1 Mol. Methylanilin. Leichter noch erfolgt der Ringschluß beim Erwärmen des Salzes mit Eisessig. Es entsteht hierbei das Furalmethylanilin-perchlorat (X).

V. Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-(N-methyl-3-nitro-anilino)-4-oxy-pentadiens-(1,3).

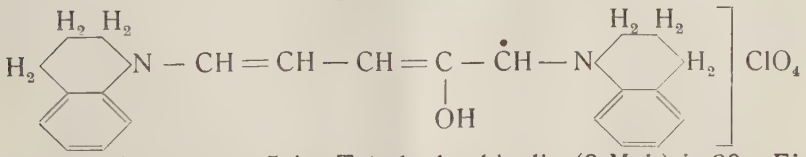


3 g N-Methyl-3-nitro-anilin (2 Mol.) wurden mit 1 g Furfurol (1 Mol.) etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das braungelbe ölige Reaktionsprodukt wurde in 15 g Eisessig gelöst. Auf Zusatz von 5 g 20%iger Perchlorsäure (1 Mol.) erfolgte Rotfärbung. Durch Reiben mit einem Glasstab wurde die Kristallisation eingeleitet. Nach dem Waschen mit Eisessig und Äther wurden 2,2 g des violettroten Farbstoffes erhalten. Zur Analyse wurde aus Azeton unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Feine rote Nädelchen. Schmp. 114°.

0,1115 g Sbst.: 11,2 ccm N (20°, 755 mm).
$C_{19}H_{19}O_9N_4Cl$ (482,64): Ber. N 11,61.
Gef. N 11,63.

Das Farbsalz ist löslich in Alkohol, Eisessig und Azeton. Die Lösungen sind gelbrot gefärbt.

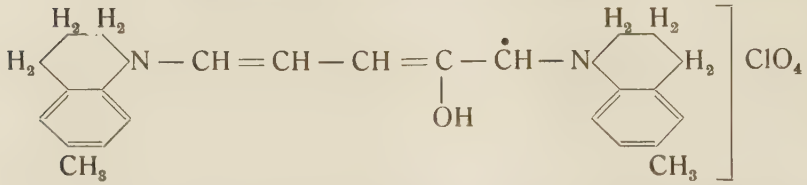
VI. Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-tetrahydrochinolino-4-oxy-pentadiens (1,3).



Der Lösung von 5,4 g Tetrahydrochinolin (2 Mol.) in 20 g Eisessig wurden 10 g 20%ige Perchlorsäure (1 Mol.) und sodann 2 g Furfurol (1 Mol.) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich rotviolett, und nach kurzer Zeit begann das Farbsalz kristallin auszufallen. Ausbeute beinahe quantitativ. Nach dem Trocknen im Exsikkator schwarzviolettes Pulver. Schmp. 139—140°.

0,1202 g Sbst.: 0,2730 g CO_2, 0,0600 g H_2O.
0,1308 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 757 mm).
$C_{23}H_{25}O_5N_2Cl$ (444,67): Ber. C 62,2 H 5,67 N 6,31.
Gef. C 61,94 H 5,59 N 6,21.

VII. Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-(6-methyl-tetrahydrochinolino)-4-oxy-pentadiens-(1,3).



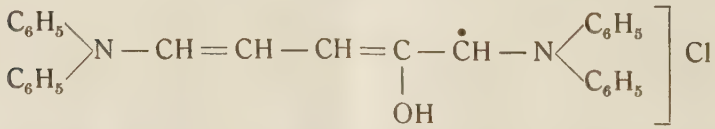
Das Farbsalz wurde in derselben Weise wie das vorstehend beschriebene dargestellt aus 6 g 6-Methyl-tetrahydrochinolin, 10 g 20%iger Überchlorsäure und 2 g Furfurol. Die Ausbeute war praktisch quantitativ. Blaue Nadeln vom Schmp. 148°.

0,1138 g Sbst.: 6,0 ccm N (19°, 758 mm).
$C_{25}H_{29}O_5N_2Cl$ (472,70): Ber. N 5,94.
Gef. N 6,14.

Die Lösungen des Farbstoffes in Alkohol, Azeton oder Eisessig sind intensiv violett gefärbt.

Wird zu einer Anreibung des Farbsalzes mit Methanol vorsichtig wäßriges Alkali gegeben, so tritt nach vorübergehender Vertiefung der Farbe allmählich Farbumschlag nach Gelb ein und es scheidet sich die gelbe Anhydrofarbbase (II) ab.

VIII. Carbenium-chlorid des 1,5-Bis-diphenylamino-4-oxy-pentadiens-(1,3).

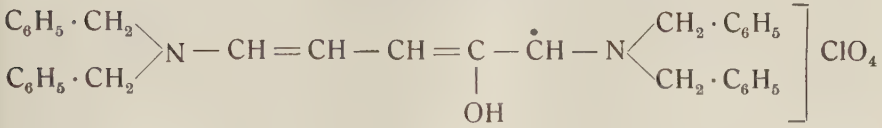


4 g der Anhydrofarbbase (I) wurden in 30 g Dioxan unter schwachem Erwärmen gelöst. Die klare Lösung wurde allmählich mit 25%iger Salzsäure im Überschuß versetzt, wobei sie eine tiefrote Farbe annahm. Durch Eiskühlung und vorsichtigen Wasserzusatz gelang es, das entstandene Farbsalz in Form von violetten Nadeln abzuscheiden. Das Farbsalz wurde abgesaugt und mit 5%iger Salzsäure gewaschen. Dann wurde im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Schmp. 85—86°.

0,1463 g Sbst.: 8,1 ccm N (24°, 759 mm).
$C_{29}H_{25}ON_2Cl$ (452,67): Ber. N 6,19.
Gef. N 6,35.

Das Salz ist in Alkohol, Eisessig, Azeton mit violetter Farbe löslich. Längere Zeit beständig ist das Farbsalz in Lösung nur bei Gegenwart überschüssiger Säure. Löst man das Salz in Alkohol und gibt soviel Wasser zu, daß noch eine klare Lösung bestehen bleibt, so kristallisiert nach kurzer Zeit die gelbe Anhydrofarbbase (I) aus, die auch beim Behandeln des Farbsalzes mit Alkali erhalten wird.

IX. Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-dibenzylamino-4-oxy-pentadiens-(1,3).



1,5 g der Dibenzylamin-Anhydrofarbbase (III) wurden in 10 bis 15 g Eisessig gelöst. Die orangefarbige Lösung wurde mit der äquivalenten Menge Perchlorsäure versetzt. Nach einiger Zeit begann das Farbsalz zu kristallisieren. Durch Wasserzusatz wurde die Kristallisation beschleunigt. Nach dem Absaugen wurde mit Eisessig und schließlich mit Äther gewaschen. Ausbeute 1,6 g. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 148° (Zers.).

0,0928 g Sbst.: 4,0 ccm N (20°, 767 mm).
$C_{33}H_{33}O_5N_2Cl$ (572,74): Ber. N 4,90.
Gef. N 5,07.

Das Salz ist wie alle Furfurolfarbsalze unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Azeton.

In analoger Weise wurde das entsprechende Chlorid dargestellt. An Stelle von Eisessig verwendet man hier Dioxan. Orangefarbene Nadeln. Schmp. 124°.

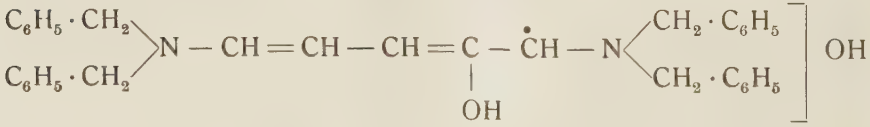
0,1462 g Sbst.: 6,9 ccm N (24°, 763 mm).
0,2199 g Sbst.: 0,0636 g AgCl.
$C_{33}H_{33}ON_2Cl$ (508,74): Ber. N 5,51 Cl 7,00.
Gef. N 5,44 Cl 7,16.

Zersetzung des Salzes durch Alkali.

2 g salzsaures Furfur-Dibenzylamin-Farbsalz wurden in wenig Methanol gelöst. Zu der filtrierten, gelben Lösung wurde ein mäßiger Überschuß 15%iger Natronlauge auf einmal zugegeben. Die Lösung färbte sich tiefrot. Auf Zusatz von Wasser schied sich aus der Lösung ein ziegelrotes Pulver ab. Das Produkt wurde auf der Filterplatte sofort abgesaugt und möglichst rasch mit Wasser ausgewaschen. Dann wurde die Base auf einen Tonteller aufgetragen und dieser in einen Exsikkator gebracht, welcher sofort evakuiert wurde. Das getrocknete Produkt schmolz bei etwa 70°. Es ist selbst in trockenem Zustand nur wenige Stunden haltbar; allmählich zerfließt es zu einer braunroten Schmiere, aus der sich außer etwas Dibenzylamin kein definierter Stoff isolieren läßt. Ein Umkristallisieren ist nicht möglich. Deshalb wurde nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

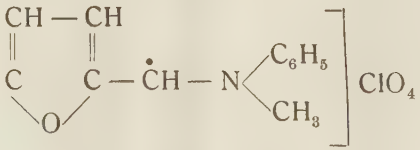
0,1373 g Sbst.: 6,6 ccm N (23°, 762 mm).
$C_{33}H_{34}O_2N_2$ (490,29): Ber. N 5,72.
Gef. N 5,56.

Aus der Analyse und den Eigenschaften der Substanz konnte gefolgert werden, daß hier das dem Farbsalz entsprechende Carbeniumhydroxyd, die freie Farbstoffbase



vorliegt. Durch Behandlung mit Salzsäure wird das rote Pulver in das Salz zurückverwandelt. Läßt man die Base in wäßrigem Methanol einige Zeit stehen, so geht sie quantitativ in die Anhydrofarbbase (III) über.

X. Carbenium-perchlorat des (N-Methyl-anilino)-furyl-(2)-methyls.

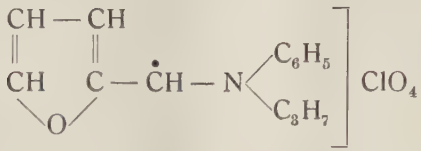


Zu einer Lösung von 2,2 g Methylanilin in 5 ccm absolutem Alkohol wurden 2,8 g 70%ige Perchlorsäure gegeben. Unter Eiskühlung wurden nun tropfenweise 2 g Furfurol hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch erstarrte zu einer gelblichen Kristallmasse. Nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol war das Salz nahezu farblos. Aus Essigsäureanhydrid kristallisierten große farblose Prismen, welche bei 178° unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1481 g Sbst.: 0,2747 g CO_2, 0,0540 g H_2O.
$C_{12}H_{12}O_5NCl$ (285,56): Ber. C 50,60 H 4,21.
Gef. C 50,59 H 4,08.

Durch wäßrige Alkalien wird das Salz in seine Komponenten zerlegt. Wie schon erwähnt, wird das gleiche Salz erhalten, wenn man das perchlorsaure Methylanilin-Farbsalz (IV) mit Eisessig erwärmt. Andererseits läßt sich das Furalmethylanilin-perchlorat in Farbsalze verwandeln, indem man es in alkoholischer Lösung mit primärem oder sekundärem Arylamin zusammenbringt.

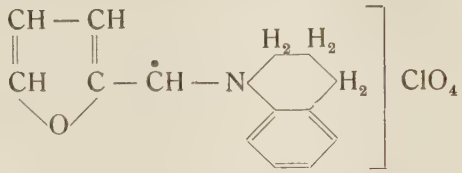
XI. Carbenium-perchlorat des (N-Propyl-anilino)-furyl-(2)-methyls.



2,7 g n-Propylanilin, gelöst in 5 ccm absolutem Alkohol, wurden unter Eiskühlung mit 2,8 g Perchlorsäure (70%) versetzt. Dann wurden 2 g Furfurol zugegeben, wobei die Flüssigkeit eine gelbbraune Farbe annahm. Nach halbstündigem Stehen in einer Kältemischung setzte beim Reiben mit einem Glasstab die Kristallisation ein. Ausbeute 2 g. Die Substanz wurde aus Essigsäure unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 162° (Zers.).

0,1362 g Sbst.: 5,3 ccm N (19°, 757 mm).
$C_{14}H_{16}O_5NCl$ (313,59): Ber. N 4,47.
Gef. N 4,53.

XII. **Carbenium-perchlorat des Tetrahydrochinolino-furyl-(2)-methyls.**

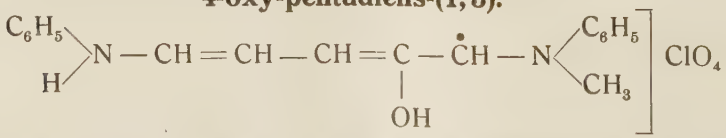


Die Substanz wurde in ähnlicher Weise wie die vorstehend beschriebenen Salze dargestellt. Angewendet wurden 2,7 g Tetrahydrochinolin, 2,8 g 70%ige Perchlorsäure und 2 g Furfurol. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umkristallisiert. Farblose, würfelförmige Kristalle. Schmp. 165° (Zers.).

0,1420 g Sbst.: 5,5 ccm N (20°, 769 mm).
$C_{14}H_{14}O_5NCl$ (311,58): Ber. N 4,50.
Gef. N 4,56.

Das gleiche Produkt entsteht beim Erhitzen des perchlorsauren Furfur-Tetrahydrochinolin-Farbsalzes (VI) mit Essigsäureanhydrid, allerdings nur in schlechter Ausbeute, da das Farbsalz hierbei teilweise acetyliert, teilweise zersetzt wird.

XIII. **Carbenium-perchlorat des 1-Anilino-5-(N-methyl-anilino)-4-oxy-pentadiens-(1,3).**

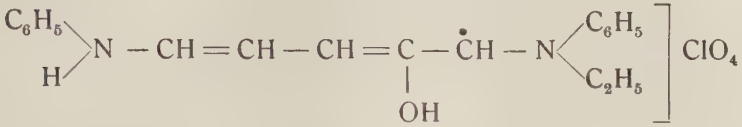


2 g Furfurol, 2 g Anilin und 2,2 g Methylanilin wurden in 20 g Alkohol gelöst. Der Lösung wurden 10 g 20%ige Perchlorsäure zugesetzt, wobei sie eine tiefrote Farbe annahm. Nach etwa halbstündigem Stehen war die Lösung zu einer blauen Kristallmasse erstarrt. Das Produkt wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol und anschließend mit Äther gewaschen, bis der Äther nahezu farblos ablief. Die Ausbeute war praktisch quantitativ. Schmp. 104°. Vor der Analyse wurde das Salz lediglich im Exsikkator getrocknet.

0,1399 g Sbst.: 8,8 ccm N (19°, 757 mm).
$C_{18}H_{19}O_5N_2Cl$ (378,63): Ber. N 7,40.
Gef. N 7,34.

Das gleiche Farbsalz entsteht durch Behandeln des Furalmethylanilin-perchlorats (X) mit Anilin. Das blaue Salz ist mit roter Farbe löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig. Aus letzterem läßt es sich umkristallisieren, allerdings unter Verlusten.

XIV. Carbenium-perchlorat des 1-Anilino-5-(N-äthyl-anilino)-4-oxy-pentadiens-(1, 3).

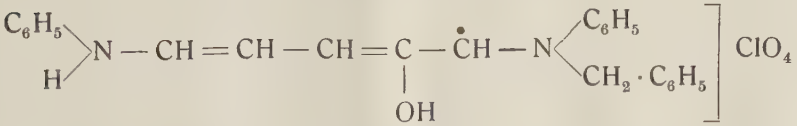


2 g Furfurol, 2 g Anilin und 2,4 g Äthylanilin wurden in 15 g Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit 10 g 20%iger Perchlorsäure vermischt. Beim Stehen auf Eis verwandelte sich die rote Lösung nach einger Zeit in einen Brei von blauvioletten Kristallen, die abgesaugt und mit Alkohol + Äther (1:4) gewaschen wurden. Ausbeute etwa 50% der Theorie. Schmp. 103°.

0,1265 g Sbst.: 8,0 ccm N (19°, 757 mm).
$C_{19}H_{21}O_5N_2Cl$ (392,64): Ber. N 7,13.
Gef. N 7,36.

Das Farbsalz kristallisiert nicht so gut wie die vorher beschriebene, analoge Methylanilinverbindung (XIII), es ist ferner in Alkohol, Azeton, Eisessig leichter löslich als diese. Da es sich außerdem in Lösung leicht zersetzt, läßt es sich nur schwer und unter Verlusten umkristallisieren.

XV. Carbenium-perchlorat des 1-Anilino-5-(N-benzyl-anilino)-4-oxy-pentadiens-(1, 3).

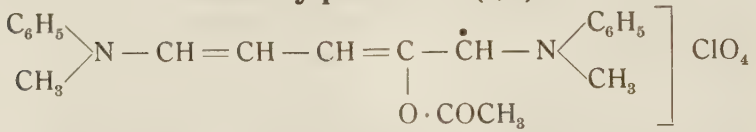


Die alkoholische Lösung von 2 g Furfurol, 2 g Anilin und 3,7 g Benzylanilin (10 g Alkohol) wurde mit 10 g 20%iger Perchlorsäure versetzt. Nach mehreren Stunden wurde der entstandene rotviolette Kristallbrei mit 20 ccm Alkohol durchgerührt. Dann

wurde das Salz abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 70% der Theorie. Aus Dioxan konnte der Farbstoff in feinen rotvioletten Nadeln erhalten werden.

0,2218 g Sbst.: 12,35 ccm N (21°, 746 mm).
$C_{24}H_{23}O_5N_2Cl$ (454,66): Ber. N 6,18.
Gef. N 6,34.

XVI. **Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-(N-methyl-anilino)-4-acetoxy-pentadiens-(1,3).**



4 g perchlorsaures Furfur-Methylanilin-Farbsalz (IV) wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid angeschüttelt. Dann wurde tropfenweise Pyridin zugegeben, wobei sich das Farbsalz zum größten Teil auflöste, während die rote Farbe der Lösung in Orangegelb überging. Nachdem die berechnete Menge Pyridin (0,8 g) zugesetzt war, wurde durch schwaches Erwärmen der letzte Teil des Salzes in Lösung gebracht. Aus der erkalteten, mit etwas Äther versetzten Lösung begann sich nach längerem Stehen und Reiben der Gefäßwände das Acetyl-Farbsalz in gelben Kristallen abzuscheiden. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Eisessig und anschließend mit Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde eine weitere Fraktion von Kristallen erhalten; insgesamt wurden reichlich 70% Ausbeute erzielt.

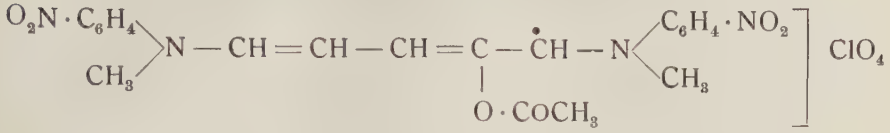
Das Salz wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Äther gereinigt. Orangegelbe Prismen. Schmp. 138—139°.

0,1152 g Sbst.: 6,4 ccm N (21°, 754 mm).
$C_{21}H_{23}O_6N_2Cl$ (434,66): Ber. N 6,46.
Gef. N 6,40.

Die Lösungen des Salzes sind gelb gefärbt. Das Salz zeigt die typischen Eigenschaften aller Furfurolfarbsalze; so ist es z. B. unlöslich in Wasser. Im übrigen ist es beständiger als das nicht acetylierte Salz (IV). Der Ringschluß zum Furalimid (X) findet hier beim Erhitzen mit Eisessig nicht statt.

Man kann das Acetyl-Farbsalz auch ohne Zusatz von Pyridin gewinnen durch etwa einstündiges Erhitzen des Methylanilin-Farbsalzes mit überschüssigem Acetanhydrid auf dem siedenden Wasserbad.

XVII. **Carbenium-perchlorat des 1, 5-Bis-(N-methyl-3-nitro-anilino)-4-acetoxy-pentadiens-(1, 3).**

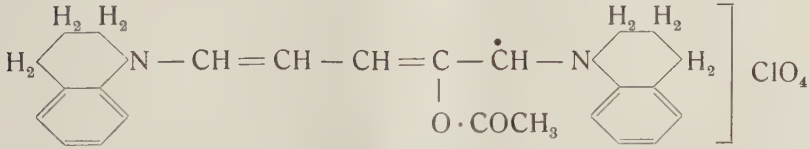


1 g des perchlorsauren Furfur-Nitromethylanilin-Farbsalzes (V) wurde mit 5 g Essigsäureanhydrid auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis eine klare orangegelbe Lösung entstanden war. Dies war nach etwa einer Stunde erreicht. Die Lösung wurde nach dem Erkalten mit Äther versetzt. Allmählich schieden sich orangerote Kristalle ab, die abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurden. Rotorangefarbene Nadeln, Schmp. 127°.

0,1286 g Sbst.: 11,8 ccm N (20°, 759).
$C_{21}H_{21}O_{10}N_4Cl$ (524,66): Ber. N 10,70.
Gef. N 10,68.

Die Lösungen des Salzes in Eisessig, Alkohol oder Azeton sind intensiv gelb gefärbt.

XVIII. **Carbenium-perchlorat des 1, 5-Bis-tetrahydrochinolino-4-acetoxy-pentadiens-(1, 3).**

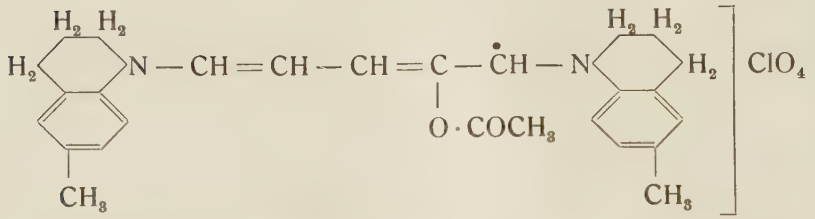


2 g perchlorsaures Furfur-Tetrahydrochinolin-Farbsalz (VI) wurden mit 8 g Acetanhydrid übergossen. Unter vorsichtigem Erwärmen wurde Pyridin zugetropft, bis vollständige Lösung eingetreten war. Dabei nahm die ursprünglich rotviolette Lösung eine braunrote Farbe an. Beim Abkühlen begann alsbald das Acetylprodukt zu kristallisieren. Stark glänzende, im auffallenden Licht grün schillernde, in der Durchsicht dunkelrote, viereckige Plättchen. Schmp. 218° (Zers.). Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig blieb der Schmelzpunkt konstant.

0,1372 g Sbst.: 7,0 ccm N (20°, 751 mm).
$C_{25}H_{27}O_6N_2Cl$ (486,69): Ber. N 5,76.
Gef. N 5,87.

Die Lösungen des Acetyl-Farbsalzes sind rot gefärbt.

XIX. Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-(6-methyl-tetrahydrochinolino)-4-acetoxy-pentadiens-(1,3).



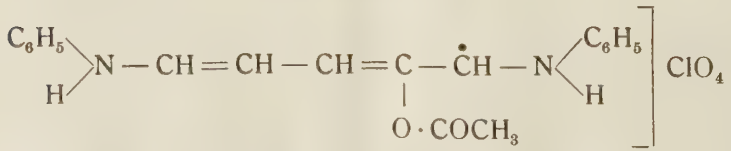
1 g des perchlorsauren Farbstoffes aus 6-Methyl-tetrahydrochinolin (VII) wurde in 5 g Essigsäureanhydrid suspendiert. Die Flüssigkeit wurde bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei der größte Teil des Salzes mit rotvioletter Farbe in Lösung ging. Nach Zusatz von einigen Tropfen Pyridin wurde die Lösung noch 10 Minuten lang auf etwa 100° erhitzt. Der violette Farbton war nun in Rot übergegangen, während sich das Acetylprodukt als violettroter, kristalliner Niederschlag bereits aus der heißen Lösung abzusetzen begann.

Die Substanz wurde nach dem Erkalten der Lösung abgesaugt und mit Eisessig und Äther gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurden violettrote Prismen vom Schmp. 222—224° erhalten.

7,443 mg Sbst.: 0,351 ccm N (20°, 759 mm).
$C_{27}H_{31}O_6N_2Cl$ (514,72): Ber. N 5,45.
Gef. N 5,48.

Die Lösungen des Acetyl-Farbsalzes sind rot gefärbt.

XX. Carbenium-perchlorat des 1,5-Bis-anilino-4-acetoxy-pentadiens-(1,3).

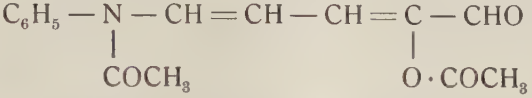


4 g perchlorsaures Furfur-Anilin-Farbsalz wurden in 20 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erhitzt. Noch während des Erhitzens begann das schwer lösliche Acetyl-Salz in glänzenden,

blaugrünen Kriställchen auszufallen. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde die Substanz abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Ausbeute 4 g. Das Salz wurde aus Eisessig umkristallisiert und zeigte den Schmp. 193° (Zers.). In der Durchsicht dunkelrote Kristalle.

0,1314 g Sbst.: 7,9 ccm N (22°, 765 mm).
$C_{19}H_{19}O_6N_2Cl$ (406,63): Ber. N 6,89.
Gef. N 7,00.

XXI. 1-Acetanilino-4-acetoxy-pentadien-(1,3)-al-(5).



10 g des perchlorsauren Anilin-Methylanilin-Farbsalzes (XIII) wurden unter schwachem Erwärmen in etwa 25 g Pyridin gelöst. Darauf wurden sofort 15 g Essigsäureanhydrid in mehreren Portionen zugesetzt. Die unter starker Erwärmung verlaufende Reaktion wurde durch Kühlung mit kaltem Wasser etwas gemäßigt. Die ursprünglich rote Farbe der Lösung schlug in Braungelb um. Nach kurzem Stehen wurde das Reaktionsgemisch zur Zersetzung des überschüssigen Acetanhydrids und zur Ausfällung des Aldehyds allmählich mit 100 ccm Wasser verdünnt. Aus der noch warmen Lösung schieden sich darauf fast farblose Kristalle ab. Nach ½ Stunde wurden die Kristalle abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, sodann mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 5,7 g = 80% d. Th. Die Substanz ließ sich aus Alkohol oder aus Benzol umkristallisieren. Farblose Nadeln vom Schmp. 174° (Zers.).

0,1214 g Sbst.: 0,2930 g CO_2, 0,0585 g H_2O.
0,1391 g Sbst.: 5,8 ccm N (17°, 769 mm).
$C_{15}H_{15}O_4N$ (273,13): Ber. C 66,00 H 5,50 N 5,13.
Gef. C 65,82 H 5,39 N 5,34.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Azeton, Essigester, Chloroform, ferner ziemlich gut löslich in heißem Wasser und kann auch hieraus unzersetzt umkristallisiert werden. Der Aldehyd zeigt keinerlei basische Eigenschaften.

Zur Darstellung des Diacetaldehyds eignen sich ebensogut die gemischten Farbsalze (XIV) und (XV), die eine analoge Struktur wie das hier verwandte Methylanilin-Produkt besitzen.

Auch aus dem Grundkörper der Furfurol-Farbsalze, dem Furfur-Anilin-Farbsalz, läßt sich der Aldehyd leicht in guter Ausbeute gewinnen, wenn man wie folgt verfährt:

Das Anilin-Farbsalz wird mit der etwa 6fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid angeschüttelt. Dann wird tropfenweise unter Umschütteln Pyridin zugesetzt, bis eine klare gelbbraune Lösung entstanden ist. Wird nun mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt, so kristallisiert beim Erkalten der Lösung der Aldehyd in farblosen Nadeln aus. Ausbeute reichlich 70% d. Th.

Phenylhydrazon.

0,7 g Aldehyd wurden in heißem Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit 0,3 g Phenylhydrazin vermischt. Beim Erkalten kristallisierten gelbe Nadeln, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 195—196° (Zers.).

0,1163 g Sbst.: 11,8 ccm N (21°, 761 mm).
$C_{21}H_{21}O_3N_3$ (363,19): Ber. N 11,55.
Gef. N 11,80.

p-Nitrophenylhydrazon.

Die Lösungen von 0,4 g Aldehyd in 8 g Eisessig und von 0,2 g p-Nitrophenylhydrazin in 4 g Eisessig wurden zusammengegossen, worauf fast sofort die Abscheidung des Hydrazons begann. Das ziegelrote Kristallpulver wurde aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 210° (Zers.).

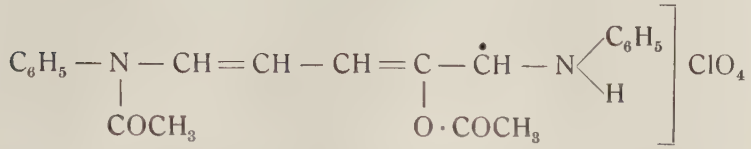
0,1034 g Sbst.: 11,9 ccm N (18°, 769 mm).
$C_{21}H_{20}O_5N_4$ (408,19): Ber. N 13,71.
Gef. N 13,66.

Semicarbazon.

Die Lösung von 0,7 g Aldehyd in 40 ccm heißem Alkohol wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0,3 g Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Das Gemisch färbte sich kräftig rot. Beim Zutropfen der zur Bindung der Säure erforderlichen Menge Na_2CO_3-Lösung schlug die Farbe in Gelb um und unmittelbar darauf kristallisierte das Semicarbazon aus. Gelbliche Nädelchen vom Schmp. 222 bis 224° (Zers.).

0,1460 g Sbst.: 21,4 ccm N (20°, 755 mm).
$C_{16}H_{18}O_4N_4$ (330,18): Ber. N 16,95.
Gef. N 16,96.

XXII. **Carbenium-perchlorat des 5-Anilino-1-acetanilino-4-acetoxy-pentadiens-(1,3).**



1,4 g Diacetyl-Aldehyd (XXI) wurden in 20 g Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wurden 0,5 g Anilin sowie 2,5 g 20%ige Perchlorsäurelösung zugegeben, wobei sich das Gemisch intensiv gelbrot färbte. Gleich darauf begann das Farbsalz als ziegelrotes Kristallpulver auszufallen. Es wurde abgesaugt und mit wenig Eisessig, dann mit Äther gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. Zur Reinigung wurde das Salz aus Eisessig umkristallisiert und daraus in glänzenden, roten Nadeln von violettem Schimmer erhalten. Schmp. 186—187° (Zers.).

0,1515 g Sbst.: 7,9 ccm N (20°, 763 mm).
$C_{21}H_{21}O_7N_2Cl$ (448,64): Ber. N 6,25.
Gef. N 6,10.

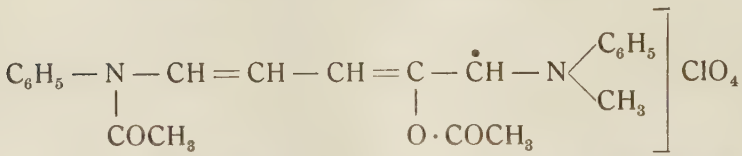
Zu dem gleichen Produkt gelangt man auch durch Acetylierung des perchlorsauren Furfur-Anilin-Farbsalzes mit Acetanhydrid und Pyridin. Es ist allerdings schwierig, die Acetylierung so zu leiten, daß sich das Diacetyl-Farbsalz isolieren läßt. Verwendet man nämlich wenig Acetylierungsmittel, so verläuft die Reaktion zu langsam, und es scheidet sich das bereits früher beschriebene Monoacetyl-Farbsalz (XX) wegen seiner geringen Löslichkeit aus, bevor es weiter acetyliert werden kann.

Arbeitet man dagegen mit einem Überschuß von Acetanhydrid-Pyridin, so wird zwar zunächst das rote Diacetyl-Farbsalz gebildet. Das Salz wird aber, ehe seine Isolierung möglich ist, zersetzt, was schon an der gelbbraunen Farbe der Lösung leicht zu erkennen ist. Setzt man Wasser hinzu, so kristallisiert aus der Lösung der Diacetylaldehyd (XXI) aus. Aus der Mutterlauge läßt sich Acetanilid isolieren. Es gelingt aber, nach folgendem Verfahren das Diacetyl-Farbsalz, mit nur wenig Monoacetyl-Farbsalz vermischt, zu gewinnen:

7,3 g perchlorsaures Furfur-Anilin-Farbsalz werden mit 40 g Eisessig angeschüttelt. Darauf werden 6 g Essigsäureanhydrid (3 Mol.) sowie 4 g Pyridin (2½ Mol.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, und das Farbsalz löst sich vollständig auf.

Nun wird die entstandene klare, gelbrote Lösung sofort in Eiswasser gekühlt, und durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab wird die Kristallisation herbeigeführt. Die Menge des Rohproduktes beträgt etwa 6 g. Mit Hilfe von heißem Eisessig, in dem das Monoacetylprodukt nur wenig, das Diacetylprodukt ziemlich leicht löslich ist, können die zwei Salze getrennt werden.

XXIII. **Carbenium-perchlorat des 5-(N-Methyl-anilino)-1-acetanilino-4-acetoxy-pentadiens-(1, 3).**

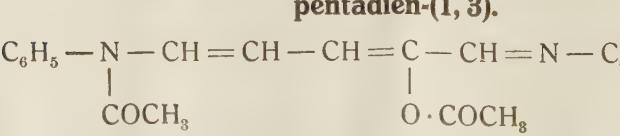


1,4 g Diacetylaldehyd (XXI) wurden in 15 g Eisessig gelöst. Die Lösung wurde mit 0,5 g Methylanilin sowie mit 2,5 g 20%iger Perchlorsäurelösung versetzt. Die Mischung färbte sich intensiv gelb. Durch Zutropfen von Äther wurde das entstandene Farbsalz zur Kristallisation gebracht. Aus Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Äther umkristallisiert, zeigte das gelbe Salz den Schmelzpunkt 165—166°.

0,1343 g Sbst.: 7,0 ccm N (20°, 763 mm).
$C_{22}H_{23}O_7N_2Cl$ (462,66): Ber. N 6,06.
Gef. N 6,09.

Das Farbsalz läßt sich auch aus dem Furfur-Methylanilin-Anilin-Farbsalz (XIII) darstellen: Das Salz wird in Essigsäureanhydrid suspendiert. Alsdann wird tropfenweise Pyridin zugesetzt, bis eine klare gelbe Lösung entstanden ist. Nach Zugabe von Äther wird das Gemisch verschlossen stehengelassen, worauf das gelbe Farbsalz allmählich auskristallisiert.

XXIV. **1-Acetanilino-5-(p-äthoxy-phenylimino)-4-acetoxy-pentadien-(1, 3).**



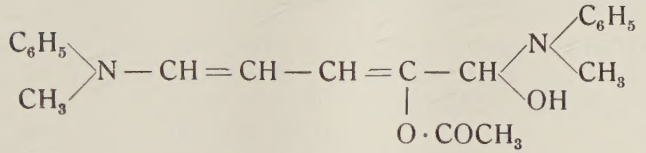
0,7 g Diacetylaldehyd (XXI) und 0,35 g p-Phenetidin wurden zusammen in 15 ccm Benzol warm gelöst. Nach einiger Zeit trübte

sich die Lösung durch Ausscheidung von Wasser. Sie wurde mit frisch geglühtem Natriumsulfat durchgeschüttelt, durch ein trockenes Filter gegossen und dann mehrere Stunden verschlossen stehen gelassen. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die abgesaugt und aus wenig Methanol umkristallisiert wurden. Zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 158—160° (Zers.).

4,472 mg Sbst.: 0,273 ccm N (19°, 756 mm).
$C_{23}H_{24}O_4N_2$ (392,21): Ber. N 7,14.
Gef. N 7,10.

Von Säuren wird die Base in rote Farbsalze verwandelt.

XXV. 1,5-Bis-(N-methyl-anilino)-5-oxy-4-acetoxy-pentadien-(1,3).

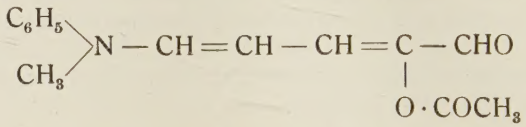


4,4 g perchlorsaures Acetyl-Methylanilin-Farbsalz (XVI) wurden im Porzellanmörser mit 50 ccm Methanol möglichst fein angerieben und allmählich mit überschüssiger Sodalösung versetzt. Unter dauerndem Umrühren wurde nach und nach mit Wasser verdünnt. Nach etwa ½ Stunde wurden die abgeschiedenen braungelben Flocken abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 3,3 g. Das Produkt wurde in der gerade ausreichenden Menge Azeton unter schwachem Erwärmen gelöst. Auf Zusatz von etwas Wasser kristallisierten blaßbraun gefärbte Nadeln aus, die bei 130—131° schmolzen.

0,1240 g Sbst.: 8,3 ccm N (23°, 766 mm).
$C_{21}H_{24}O_3N_2$ (352,21): Ber. N 7,95.
Gef. N 7,78.

Die Konstitution der Substanz folgt einmal daraus, daß die Base durch Perchlorsäure quantitativ in das Farbsalz zurückverwandelt wird. Als „Aldehydammoniak" ist die Base ferner nicht lange beständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sie langsam Methylanilin — kenntlich am Geruch — ab. Nach 1—2tägigem Stehen ist die Base zu einem braunen Sirup zerflossen, aus dem sich der nachstehend beschriebene Aldehyd (XXVI) isolieren läßt.

XXVI. **1-(N-Methyl-anilino)-4-acetoxy-pentadien-(1, 3)-al-(5).**



Übergießt man die soeben beschriebene Base (XXV) mit 1%iger Salzsäure, so erfolgt im Verlaufe von einigen Stunden Hydrolyse. Ein Teil der Substanz verharzt aber gleichzeitig. Die Salzsäure wird dekantiert, und der Rückstand wird in Alkohol gelöst. Durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser kann man aus der alkoholischen Lösung den größten Teil der harzigen Bestandteile abscheiden. Das Filtrat wird weiterhin mit Wasser verdünnt. Der Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Schwach gelbgefärbte Nadeln. Schmp. 128—129°.

0,0913 g Sbst.: 4,6 ccm N (19°, 749 mm).
5,844 mg Sbst.: 0,286 ccm N (20°, 758 mm).
$C_{14}H_{15}O_3N$ (245,13): Ber. N 5,71.
Gef. N 5,80.
N 5,69.

Der Aldehyd ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit aromatischen primären oder sekundären Basen vereinigt er sich bei Gegenwart von Säure zu Farbsalzen.

Das Phenylhydrazon

wurde in üblicher Weise durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Aldehyd und Phenylhydrazin in Alkohol dargestellt. Gelbe Kristalle vom Schmp. 150—151°.

0,1501 g Sbst.: 16,2 ccm (20°, 758 mm).
$C_{20}H_{21}O_2N_3$ (335,19): Ber. N 12,50.
Gef. N 12,54.

Das Phenylhydrazon läßt sich auch unmittelbar aus der Base XXV darstellen. Wenn man die Base in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin versetzt, so spaltet sich Methylanilin ab und das schwer lösliche Phenylhydrazon kristallisiert aus.

Die vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Th. B o e h m ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Boehm für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die mir bei meiner Arbeit freundlichst gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich Herrn Professor Dr. C. M a n n i c h für die ständige Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung zu bleibendem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 6. August 1906 wurde ich, Gert Ritterling, als dritter Sohn des Kaufmanns Ernst Ritterling und seiner Ehefrau Clara, geb. Anger, zu Berlin geboren. Ich besuchte das Realgymnasium zu Berlin-Lichterfelde, wo ich Ostern 1926 die Reifeprüfung ablegte, um Pharmazie und Chemie zu studieren.

Meine praktische Ausbildung als Apotheker erhielt ich in Lübz (Meckl.) und in Kirchheim u./Teck (Württ.). Ich studierte dann an der Universität Berlin und bestand im April 1931 das pharmazeutische Staatsexamen und im Februar 1933 das chemische Verbandsexamen. Seitdem war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt, die ich im Dezember 1934 zum Abschluß brachte.